



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0082824
(43) 공개일자 2023년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/525 (2013.01)
C01G 53/006 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0170653

(22) 출원일자 2021년12월02일

심사청구일자 2021년12월02일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 136-11, 1001호 (상수동, 신구강변연가 아파트)

구태하

서울특별시 서대문구 이화여대8길 62, 102동 302호 (북아현동, 두산아파트)

(74) 대리인

한상수

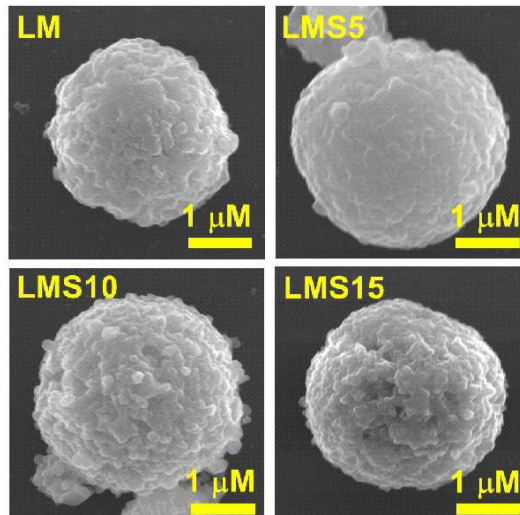
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬과잉 이차전지 양극활물질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 초기 충전과 방전 사이에 산소가 과도하게 산화되어 기체가 되는 산소의 비가역적 추출반응 안정화시킬 수 있고 동시에, 추가적인 화학조성 조절 또는 이종 원소의 치환을 요구하지 않으면서도 구조적 안정성의 저하를 방지할 수 있는 고용량/고안정성의 리튬-과잉 이차전지 및 이의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C01G 53/50 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/505 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711139523
과제번호	2020R1A2C3008671
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	격자결합 및 표면기공 구조제어를 통한 고성능 단일원자촉매 합성법 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711126673
과제번호	2017R1A5A1015365
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	혼성계면 화학구조 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2017.06.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 과잉 이차전지 양극활물질에 있어서,
황산염(Sulfate)으로 표면이 개질되어 황(S)의 함량은 0.3 내지 1.0 중량% 인 리튬 과잉 이차전지 양극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 양극활물질은 추가적인 층을 더 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 리튬 과잉 이차전지 양극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 양극활물질은 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 리튬 과잉 이차전지 양극활물질.

[화학식 1]



상기 a는 1.2 ~ 1.8 이고, 상기 b는 0.2 ~ 0.3 이고, 상기 c는 0.5 ~ 1.5 이고, 상기 d는 2 ~ 3이다.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 양극활물질은 하기 관계식 (1) 및 (2)를 모두 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 과잉 이차전지 양극활물질.

(1) $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 의 값이 1.0 내지 2.2

(2) $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 의 값이 0.8 내지 2.4

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 황산염은 싸이오우레아(NH_2CSNH_2) 유래인 것을 특징으로 하는 리튬 과잉 이차전지 양극활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 양극활물질은 4.8 V 전압 및 20 mAhg^{-1} 전류밀도에서 220 mAhg^{-1} 이상의 충방전 용량을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 과잉 이차전지 양극활물질.

청구항 7

리튬망간니켈산화물(LMNO) 표면을 황전구체로 개질하여 황산염이 표면에 형성된 양극활물질을 제조하는 단계; 를 포함하고,

상기 양극활물질에서 황(S)의 함량은 0.3 내지 1.0 중량(부피)% 인 리튬 과잉 이차전지 양극활물질의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 황전구체는 싸이오우레아(NH_2CSNH_2)인 것을 리튬 과잉 이차전지 양극활물질의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 리튬망간니켈산화물(LMNO) 및 황전구체는 1: 0.2 내지 2.0의 중량비로 반응하는 것을 특징으로 하는 리튬 과잉 이차전지 양극활물질의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬과잉 이차전지 양극활물질 및 이의 제조방법 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 상대적으로 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방 전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다. 또한, 최근 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기/하이브리드 자동차의 동력원으로서의 리튬 이차전지의 연구가 많이 진행되고 있다.

[0004] 그러나 현재 상용화 되었거나 연구 중인 리튬 이차전지는 아래와 같은 문제가 있어 상술한 전기자동차 또는 하이브리드자동차 등의 동력원으로 사용되는데 제한이 있다.

[0006] 첫번째, 현재까지 소개된 이차전지 양극재료의 방전 비용량(discharge specific capacity)은 일반적으로, 200 mAh/g 미만을 나타내어 상기 전기/하이브리드 자동차의 동력원으로서 충분한 주행거리와 안정적인 구동을 구현하는데 문제가 있다. 보다 구체적으로 리튬 이차전지의 우수한 수명 특성 및 충방전 효율을 별론으로, 리튬 이차전지의 열역학적 한계에서 오는 가역적 용량의 제한 및 구조적 안정성이 상대적으로 떨어지는 문제점과, 원료로 사용되는 양극활물질의 자원적 한계로 인해 가격 경쟁력에 극히 낮다는 문제점 등이 있어 전기/하이브리드 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 활용에 제한이 따른다.

[0008] 두번째, 상술한 가역적 용량의 제한을 극복하기 위해 고에너지밀도를 가지는 리튬-과잉(Lithium-Rish) 이차전지

가 소개되었으나, 이와 같은 리튬-과잉 이차전지는 초기 충전과 방전 사이에 산소가 과도하게 산화되어 기체가 되는 산소의 비가역적 추출반응이 일어나 활물질 구조가 붕괴되거나, 그로 인한 전압 강하 현상이 발생하여 이차전지 구조의 퇴화를 촉진시키는 문제가 발생하며, 또한 고전압 구동에 따른 전해질 분해로 인한 저항 증가, 가스 발생 등의 전기/화학적 문제점이 보고되고 있다.

[0010] 세번째, 리튬-과잉 이차전지의 상술한 전기/화학적 문제점을 해결하고, 고에너지밀도를 가지는 리튬-과잉 (Lithium-Rich) 이차전지를 온전히 활용하기 위하여 화학조성 조절 또는 이종 원소의 치환 등의 연구가 소개되었으나, 리튬-과잉 이차전지의 산소의 비가역적 반응을 최소화하면서도 구조적 안정성을 동시에 향상시키는 연구는 아직 소개된 바가 전혀 없다.

[0012] 이에 따라 200 mAh/g 이상의 높은 가용용량을 나타낼 수 있는 리튬-과잉 이차전지의 충분히 활용하기 위하여 초기 충전과 방전 사이에 산소가 과도하게 산화되어 기체가 되는 산소의 비가역적 추출반응 안정화시킬 수 있고 동시에, 추가적인 화학조성 조절 또는 이종 원소의 치환을 요구하지 않으면서도 구조적 안정성의 저하를 방지할 수 있는 리튬-과잉 이차전지의 대한 연구가 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 대한민국 공개공보 10-2011-0097719(2012년10월15일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 초기 충전과 방전 사이에 산소가 과도하게 산화되어 기체가 되는 산소의 비가역적 추출반응 안정화시킬 수 있고 동시에, 추가적인 화학조성 조절 또는 이종 원소의 치환을 요구하지 않으면서도 구조적 안정성의 저하를 방지할 수 있는 고용량/고안정성의 리튬-과잉 이차전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 상술한 과제를 해결하기 위해 리튬 과잉 이차전지 양극활물질에 있어서, 황산염(Sulfate)으로 표면이 개질되어 황(S)의 함량은 0.3 내지 1.0 중량% 인 리튬 과잉 이차전지 양극활물질을 제공한다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 양극활물질은 추가적인 층을 더 포함하지 않는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 또한, 상기 양극활물질은 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] [화학식 1]

[0021] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_{dS}$

[0022] 상기 a는 1.2 ~ 1.8 이고, 상기 b는 0.2 ~ 0.3 이고, 상기 c는 0.5 ~ 1.5 이고, 상기 d는 2 ~ 3이다.

[0023] 또한, 상기 양극활물질은 하기 관계식 (1) 및 (2)를 모두 만족하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] (1) $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 의 값이 1.0 내지 2.2

[0025] (2) $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 의 값이 0.8 내지 2.4

- [0026] 또한, 상기 황(S)은 싸이오우레아(NH_2CSNH_2) 유래인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0027] 또한, 상기 양극활물질은 4.8 V 전압 및 20 mAhg^{-1} 전류밀도에서 220 mAhg^{-1} 이상의 충방전 용량을 가지는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명은 리튬망간니켈산화물(LMNO) 표면을 황전구체로 개질하여 황산염이 표면에 형성된 양극활물질을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 양극활물질에서 황(S)의 함량은 0.3 내지 1.0 중량(부피)% 인 리튬 과잉 이차 전지 양극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 황전구체는 싸이오우레아(NH_2CSNH_2)인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 리튬망간니켈산화물(LMNO) 및 황전구체는 1: 0.2 내지 2.0의 중량비로 반응하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0031] 또한 본 발명은, 상술한 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 따르면 초기 충전과 방전 사이에 산소가 과도하게 산화되어 기체가 되는 산소의 비가역적 추출반응을 전이금속-산소의 공유결합을 약화시킴으로써 산소의 가역적 산화환원 반응을 유도하여 안정화시킬 수 있고 동시에, 추가적인 화학조성 조절 또는 이종 원소의 치환을 요구하지 않으면서도 구조적 안정성의 저하를 방지할 수 있는 고용량/고안정성의 리튬-과잉 이차전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에 대한 Extended X-ray absorption fine structure(EXAFS), X-ray absorption near edge structure(XANES) 측정 결과를 나타내는 그래프이다. 이때, 실시예 1은 LMS10으로, 실시예 2는 LMS 5로, 실시예 3은 LMS 15로, 비교예 1은 LM으로 각각 명명하여 도면에 나타내었다.
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에 대한 분말 X-선 회절 (powder X-ray diffraction, XRD) 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에 대한 XPS 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예로 제조한 리튬-과잉 이차전지의 전극 활성 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0038] 상술한 바와 같이 종래 리튬 이차전지 및 리튬-과잉 이차전지는 열역학적 한계에서 오는 가역적 용량의 제한, 구조적 안정성 저하 문제 등의 이유로 그 활용에 제한이 있었다.
- [0039] 이에 본 발명은 위해 리튬 과잉 이차전지 양극활물질에 있어서, 황산염(Sulfate)으로 표면이 개질되어 황(S)의 함량은 0.3 내지 1.0 중량% 인 리튬 과잉 이차전지 양극활물질을 제공하여 상술한 문제의 해결을 모색하였다.
- [0040] 이를 통해 전이금속-산소의 공유결합을 약화시킴으로써 산소의 가역적 산화환원 반응을 유도하여 초기 충전과 방전 사이에 산소가 과도하게 산화되어 기체가 되는 산소의 비가역적 추출반응을 안정화시킬 수 있고 동시에, 추가적인 화학조성 조절 또는 이종 원소의 치환을 요구하지 않으면서도 구조적 안정성의 저하를 방지할 수 있는 고용량/고안정성의 리튬-과잉 이차전지를 제조할 수 있다.

- [0042] 이하 도 1 내지 5를 참조하여, 본 발명에 따른 고용량/고안정성의 리튬-과잉 이차전지를 구체적으로 설명한다.
- [0043] 본 발명은 리튬 과잉 이차전지 양극활물질에 있어서, 황산염(Sulfate)으로 표면이 개질된 리튬 과잉 이차전지 양극활물질을 제공한다.
- [0044] 일반적으로 종래 리튬 이차전지는 200 mAh/g 미만의 방전비용량(discharge specific capacity)을 가지기 때문에 전기자동차 등의 동력원으로 사용되는데 어려움이 있다. 이에 따라 가역적 용량의 제한을 극복하기 위해 고 에너지밀도를 가지는 리튬 이차전지를 구현하기 위하여 리튬-과잉(Lithium-Rich) 이차전지가 소개되었으나, 이와 같은 리튬-과잉 이차전지는 초기 충전과 방전 사이에 산소가 과도하게 산화되어 기체가 되는 산소의 비가역적 추출반응이 일어나 활물질 구조가 붕괴되거나, 그로 인한 전압 강하 현상이 발생하여 이차전지 구조의 퇴화를 촉진시키는 문제가 발생하며, 또한 고전압 구동에 따른 전해질 분해로 인한 저항 증가, 가스 발생 등의 전기/화학적 문제점이 있다.
- [0045] 이에 본 발명은 리튬-과잉 이차전지 양극활물질의 표면을 황산염(Sulfate)으로 개질하여 초기 충방전 과정에서 산소의 비가역적 반응을 억제함으로써 전기/하이브리드 자동차의 동력원으로 사용될 수 있을 만큼의 고용량 리튬-과잉 이차전지를 제공한다.
- [0046] 이를 위해 본 발명은 리튬-과잉 이차전지용 양극활물질의 표면을 황산염(Sulfate)으로 개질하여 황(S)의 함량이 전체 양극활물질에 대하여 0.3 내지 1.0 중량(부피)%를 가지도록 구현한다.
- [0047] 즉 일반적으로 리튬-과잉 이차전지의 초기 충전 시, 양극전위를 기준으로 고전압 상태에서 2개의 리튬 이온과 2개의 전자가 산소가스와 함께 탈리되는 현상이 발생하는데, 다시 방전 시에는 하나의 리튬 이온과 1개의 전자만이 양극에 삽입되기 때문에 사용되는 전이금속(망간, 코발트, 니켈 등)과 산소의 공유결합이 형성되어 산소의 비가역 반응을 유도하게 된다. 이와 같은 산소의 비가역반응은 양극활물질 구조를 붕괴시키거나, 전압 강하 현상을 유발하여 이차전지 성능을 크게 저하시킬 수 있다.
- [0048] 이에 본 발명은 황산염으로 표면을 개질함으로써 황-산소의 강한 공유결합을 형성하고 상기 전이금속과 산소의 공유결합을 약화시켜 산소의 비가역적 반응을 억제하고, 산소의 가역적 산화환원 반응을 유도하여 리튬-과잉 이차전지의 양극활물질이 가지고 있는 내재적인 한계를 극복할 수 있다.
- [0049] 보다 구체적으로, 도 1를 참조하면, 전이금속-산소의 공유 결합을 의미하는 첫 번째 shell과 전이금속 간의 결합을 의미하는 두 번째 shell의 결합 거리가 본 발명에 따른 황산염으로 표면개질 후 길어진 것을 알 수 있다. 이는 본 발명에 따른 황산염 표면개질이 전이금속의 산화상태를 환원시키고, 전이금속-산소의 공유결합을 약화시켜 이온결합성을 증가시키는 것을 의미하며, 결국 산소의 비가역적 반응이 억제되고 산소의 가역적 산화환원 반응이 유도됨을 알 수 있다.
- [0050] 이때, 전이금속-산소의 공유 결합을 의미하는 첫 번째 shell과 전이금속 간의 결합을 의미하는 두 번째 shell의 결합 거리가 본 발명에 따른 황산염으로 표면개질 후 보다 길어지게 하기 위해서는, 황산염으로 표면개질된 황의 함량은 양극활물질 전체에 대하여 0.3 내지 1.0 중량%로 포함되어야 하며, 보다 바람직하게는 상기 황의 함량은 양극활물질 전체에 대하여 0.4 ~ 0.9 중량 % 포함될 수 있고 가장 바람직하게는 0.5 ~0.7중량 %로 포함될 수 있다. 이때 만일 상기 황의 함량이 0.3 % 미만일 경우 황의 함량이 너무 적어서 충분히 표면개질되지 않는 문제가 발생할 수 있고, 또한 만일 상기 황의 함량이 1.0 %를 초과하는 경우 황불순물이 생기는 등 으로 인해 최종 제조되는 이차전지 성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 황산염은 본 발명의 목적에 부합하는 한 당해 기술분야에서 통상적인 표면개질에 사용되는 황산염을 사용할 수 있으며 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 싸이오우레아(NH_2CSNH_2) 유래인 것일 수 있다. 이 경우 황산 용액이나 황 분말보다 리튬 과잉 산화물의 구조 변형이나 불순물 없이 단일상으로 표면개질 할 수 있다는 면에서 보다 유리할 수 있다
- [0053] 한편, 종래 리튬 과잉 산화물의 경우 다른 층상 구조 산화물 대비하여 층상 구조에서 스피넬 구조를 거쳐 암염 구조로 바뀌면서 매우 큰 평균 전압 감소를 나타낸다. 보다 구체적으로, 상술한 것과 같이 충방전 과정 중에 표면부터 전이 금속이 리튬 층으로 이동하는 cation mixing이 발생되면서 층상 구조가 스피넬 구조로 바뀌면서 lithiation-delithiation 되는 전압이 점점 감소하게 된다. 또한 전기화학적으로 활성화된 리튬과 산소가 비가

역적으로 제거될 때 불가피하게 리튬 층으로 전이 금속의 이동을 유발한다. 이때, 양극활물질 구조가 붕괴되거나, 그로 인한 이차전지 구조의 퇴화를 촉진시키는 문제가 발생할 수 있다.

[0054] 이에 본 발명은 상술한 바와 같이 산소의 비가역적 추출반응 안정화시켜 고용량을 구현할 수 있음과 동시에, 이와 같은 구조적 안정성의 저하를 방지할 수 있는 고안정성의 리튬-과잉 이차전지를 구현할 수 있다.

[0055] 이를 위해 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질은 하기 화학식 1로 표현되는 것일 수 있다.

[0056] [화학식 1]

[0057] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_d\text{S}$

[0058] 상기 a는 1.2 ~ 1.8 이고, 상기 b는 0.2 ~ 0.3 이고, 상기 c는 0.5 ~ 1.5 이고, 상기 d는 2 ~ 3이다.

[0059] 보다 구체적으로, 도 2의 XRD 패턴을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체로 $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ 을 사용한 양극활물질들은 황산염으로 표면개질 후에도 rhombohedral LiMO_2 구조와 monoclinic Li_2MnO_3 구조에 해당하는 피크들을 나타내고 있으며, 황산염으로 표면개질 후에도 상 변이/변화 또는 불순물 형성 없이 초기 전구체 구조인 $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ 을 그대로 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

[0060] 또한 도 3의 SEM 이미지를 참조하면, 황산염으로 표면이 개질된 본 발명에 따른 양극활물질은 일정 직경의 구 형태를 가지고 있으며, 다른 형태의 물질이 관찰되지 않는 것으로 보아 표면개질 후에도 구조적/물리적 변형 없이 초기 전구체 구조인 $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ 을 그대로 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

[0061] 이를 통해 본 발명에 따른 리튬-과잉 이차전지는 추가적인 화학조성 조절 또는 이종 원소의 치환을 요구하지 않으면서도 구조적 안정성이 충분히 유지됨을 알 수 있다.

[0063] 한편 리튬-과잉 이차전지의 본 발명과 같은 고용량/고안정성을 동시에 구현하기 위하여 추가적인 물질의 층상 구조를 형성하는 방법이 제안되었다. 그러나 이 경우, 추가적인 층으로 인한 구조적 안정성 문제가 생길 수 있음은 물론 리튬-과잉 이차전지의 큰 분극 저항으로 인하여 빠르게 성능이 감소하여 리튬-과잉 이차전지는 고속 충방전에 활용할 수 없는 문제가 있다.

[0064] 이에 본 발명은 추가적인 층을 더 포함하지 않으면서 상술한 고용량 및 고안정성을 동시에 가지는 리튬-과잉 이차전지 양극활물질을 구현하기 위하여, 본 발명에 따른 리튬-과잉 이차전지 양극활물질은 하기 관계식 (1) 및 (2)를 모두 만족하는 것일 수 있다.

[0065] (1) $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 의 값이 1.0 내지 2.2

[0066] (2) $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 의 값이 0.8 내지 2.4

[0068] 보다 구체적으로, 하기 도 3을 참조하면, XPS 분석을 통해 황산염이 SO_4^{2-} 로 표면에 개질되어 존재하는 것을 알 수 있는 바, 이를 통해 본 발명은 추가적인 층을 포함하지 않으면서도 구조적 안정성을 나타낼 수 있다.

[0069] 또한 도 4 및 표 2를 참조하면, Mn 2p_{3/2}, Ni 2p_{3/2} XPS 분석을 통해 황산염 표면개질로 인해 Mn과 Ni이 환원된 것을 알 수 있고, 각각 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 와 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 의 비율이 증가한 것을 알 수 있는데, 이를 통해 상술한 구조적 고안정성을 나타내는 것에 그치지 않고 전이금속의 환원을 통해 전이금속-산소의 결합을 약화시켜 상술한 산소의 비가역적 문제를 해결함을 알 수 있다.

[0070] 이에 따라 본 발명에 따른 상기 리튬-과잉 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 도 5에 도시된 바와 같이 4.8 V 전압 및 20 mAhg⁻¹ 전류밀도에서 220 mAhg⁻¹ 이상의 충방전 용량을 나타낼 수 있으며 보다 바람직하게는 같은 전압 및 전류밀도에서 250 mAhg⁻¹ 이상의 충방전 용량을 나타낼 수 있으며, 가장 바람직하게는 같은 전압 및 전류밀도에서 280 mAhg⁻¹ 이상의 충방전 용량을 나타낼 수 있다.

[0071] 즉 본 발명은 산소의 비가역적인 반응을 억제하고 산소의 가역적인 반응을 유도함에 따라, 전이금속의 산화환원

반응과 더불어 산화물을 구성하고 있는 산소의 산화환원을 이용하여 높은 가용용량을 나타내는 리튬-과잉 이차 전지의 내재적인 특성을 온전히 활용하여 고용량을 가지는 이차전지를 구현함과 아울러 전기/화학적/구조적 안정성을 크게 제고시킬 수 있다.

[0073] 다음, 본 발명에 따른 리튬 과잉 이차전지 양극활물질의 제조방법을 설명한다. 다만 중복을 피하기 위하여 상술한 리튬과잉 이차전지 양극활물질과 기술적 사상이 동일한 부분에 대하여는 설명을 생략한다.

[0074] 먼저 본 발명에 따른 리튬 과잉 이차전지 양극활물질의 제조방법은 리튬망간니켈산화물(LMNO) 표면을 황전구체로 개질하여 황산염이 표면에 형성된 양극활물질을 제조하는 단계를 포함한다.

[0075] 상기 리튬망간니켈산화물(LMNO)은 하기 화학식 1로 표현되는 것일 수 있다.

[0076] [화학식 1]

[0077] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_d\text{S}$

[0079] 특히 본 발명은 리튬(L)이 함량이 상대적으로 많은 리튬-과잉 이차전지에 대한 것이기 때문에 하기 화학식 1에서 상기 a는 1.2 ~ 1.8 이고, 상기 b는 0.2 ~ 0.3 이고, 상기 c는 0.5 ~ 1.5 이고, 상기 d는 2 ~ 3일 수 있다.

[0080] 또한 상기 황전구체는 황산 용액이나 황 분말일 수 있고, 보다 바람직하게는 싸이오우레아(NH_2CSNH_2)일 수 있으며 이 경우 리튬 과잉 산화물의 구조 변형이나 불순물 없이 단일상으로 표면개질 할 수 있다는 면에서 보다 유리할 수 있다.

[0081] 상기 황전구체로 표면을 개질하는 방법은 본 발명의 목적에 부합하는 한 통상적인 표면 개질 방법이 사용될 수 있으며, 이에 대한 비제한적인 예로 상기 황전구체를 상기 리튬망간니켈산화물 및 용매와 혼합, 교반하여 열처리로 표면 개질할 수 있다.

[0082] 또한, 상기 리튬망간니켈산화물 및 황전구체는 1: 0.2 내지 2.0의 중량비로 반응하는 것일 수 있으며 보다 바람직하게는 1: 1.0 내지 1.8의 중량비로 반응할 수 있다. 이때 만일 상기 리튬망간니켈산화물에 대하여 상기 황전구체가 0.2 중량비 미만일 경우 황전구체의 비율이 너무 적어서 최종 제조된 양극활물질의 표면 개질이 충분히 일어나지 않아 목적하는 고용량/고안정성의 리튬-과잉 이차전지를 제조할 수 없는 문제가 있을 수 있으며, 또한 만일 상기 리튬망간니켈산화물에 대하여 상기 황전구체의 중량비 2.0을 초과하는 경우 황전구체의 함량이 지나치게 많아져서 불순물이 형성되거나 전기 전도도가 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0083] 이와 같이 상기 리튬망간니켈산화물(LMNO) 및 황전구체를 1: 0.2 내지 2.0의 중량비로 반응하여 본 발명에 따른 양극활물질에서 황(S)의 함량은 0.3 내지 1.0 중량(부피)% 인 리튬 과잉 이차전지 양극활물질의 제조할 수 있다.

[0084] 한편 본 발명은 상술한 본 발명에 따른 리튬 과잉 이차전지 양극활물질의 제조방법에 따라 제조된 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하여, 높은 가용용량을 나타내는 리튬-과잉 이차전지의 내재적인 특성을 온전히 활용하여 고용량을 가지는 이차전지를 구현함과 아울러 전기/화학적/구조적 안정성을 크게 제고시킬 수 있다.

[0085] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0087] 실시예 1

[0088] $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) 3.4g, $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) 6.4 g 및 NaHCO_3 (Sigma-Aldrich) 21.4g를 1차 증류수 250 mL에 녹인 후, 30분간 교반한 후, 불순물을 증류수와 에탄올로 씻어내고 50 °C에서 충분히 건조시켰다.

[0089] 이후 수득한 파우더를 Li_2CO_3 (회사: Sigma-Aldrich) 2.88 g과 섞어준 후 펠렛을 만들어 900°C에서 10시간 동안 열처리하여 $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{2.5}$ 를 합성하였다.

[0090] 이후, 황산염으로 표면개질을 위해 $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{2.5}$ 0.25 g과 NH_2CSNH_2 (Sigma-Aldrich) 각각 0.25g을 50 mL 1차 증류수에 넣은 후, 1시간 교반하였다. 교반이 끝난 후 파우더를 가라앉혀 50 °C 오븐에서 충분히 말려준 후 300 °C에서 2시간 열처리하여 최종 리튬 과잉 이차전지 양극활물질을 수득하였다.

[0092] **실시예 2 내지 6**

[0093] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 하기 표 1과 같이 황산염의 종류 및 중량, 그리고 양극활물질의 중량을 달리하여 리튬 과잉 이차전지 양극활물질을 제조하였다.

[0095] **비교예 1**

[0096] 황산염으로 표면 개질하지 않은 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

표 1

[0098]

	$\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{2.5}$	황산염 전구체		중량비
	중량(g)	종류	중량(g)	
실시예 1	0.25	NH_2CSNH_2	0.25	1:1
실시예 2	0.25	NH_2CSNH_2	0.175	1:0.7
실시예 3	0.25	NH_2CSNH_2	0.375	1:1.5
실시예 4	0.25	NH_2CSNH_2	0.02	1:0.08
실시예 5	0.25	NH_2CSNH_2	0.84	3.3
실시예 6	0.25	S	0.25	1:1
비교예 1	0.25	-	0	1:0
실시예 1: LMS10으로 명명 실시예 2: LMS 5로 명명 실시예 3: LMS 15로 명명 비교예 1: LM으로 명명				

[0100] **실험예 1**

[0101] 상기 실시예 및 비교예를 분말 X-선 회절 (powder X-ray diffraction, XRD) (회사: Rigaku, Ultima IV)을 이용하여 측정하고 이를 도 2 및 표 2에 나타내었다.

[0103] **실험예 2**

[0104] 상기 실시예 및 비교예를 전자주사현미경 이미지(FE-SEM) (회사: JEOL, JSM-7001F)을 이용하여 측정하고 이를 도 3에 나타내었다.

[0106] **실험예 3**

[0107] 상기 실시예 및 비교예를 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (회사: Thermo U. K., K-alpha)를 이용하여 분석하고 이를 도 4에 나타내었다.

[0109] **실험예 4**

[0110] 상기 실시예 및 비교예를 Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), X-ray absorption near edge

structure (XANES)를 이용하여 XPS 분석하고 이를 도 1 및 표 2에 나타내었다.

실험예 5

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 양극활물질로 활물질 : 탄소 : 바인더 = 80 : 10 : 10의 비율로 슬러리를 제작한 후 알루미늄 호일을 기판으로 하여 슬러리를 도포한다. 리튬 금속을 음극으로 하여 CR2016 코인셀로 리튬 이차전지를 제조하여 4.8 V 전압 및 20 mAhg⁻¹ 전류밀도에서 전극 활성 값을 측정하고 이를 도 5에 나타내었다.

표 2

	격자 매개변수		황의 함량(%)	Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	Ni ²⁺ /Ni ³⁺
	a (Å)	c (Å)			
실시예 1	2.859	14.254	0.57	1.85	1.87
실시예 2	2.854	14.245	0.38	1.34	1.70
실시예 3	2.862	14.257	0.83	2.03	2.10
실시예 4	2.851	14.200	0.01	1.13	1.08
실시예 5	2.866	14.260	1.12	2.21	2.38
실시예 6	2.890	14.380	1.89	2.33	2.45
비교예 1	2.851	14.198	없음	1.11	1.00

도 1 및 표 2를 참조하면, 전이금속-산소의 공유 결합을 의미하는 첫 번째 shell과 전이금속 간의 결합을 의미하는 두 번째 shell의 결합 거리가 본 발명에 따른 황산염으로 표면개질 후 길어진 것을 알 수 있다. 이는 본 발명에 따른 황산염 표면개질이 전이금속의 산화상태를 환원시키고, 전이금속-산소의 공유결합을 약화시켜 이온결합성을 증가시키는 것을 의미하며, 결국 산소의 비가역적 반응이 억제되고 산소의 가역적 산화환원 반응이 유도됨을 알 수 있다.

도 2의 XRD 패턴을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전구체로 Li_{1.5}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O를 사용한 실시예들은 황산염으로 표면개질 후에도 rhombohedral LiMO₂ 구조와 monoclinic Li₂MnO₃ 구조에 해당하는 피크들을 나타내고 있으며, 황산염으로 표면개질 후에도 상 변이/변화 또는 불순물 형성 없이 초기 전구체 구조인 Li_{1.5}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O를 그대로 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

다음 도 3을 참조하면, 황산염으로 표면이 개질된 본 발명에 따른 실시예들은 일정 직경의 구 형태를 가지고 있으며, 다른 형태의 물질이 관찰되지 않는 것으로 보아 표면개질 후에도 구조적/물리적 변형 없이 초기 전구체 구조인 Li_{1.5}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O를 그대로 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

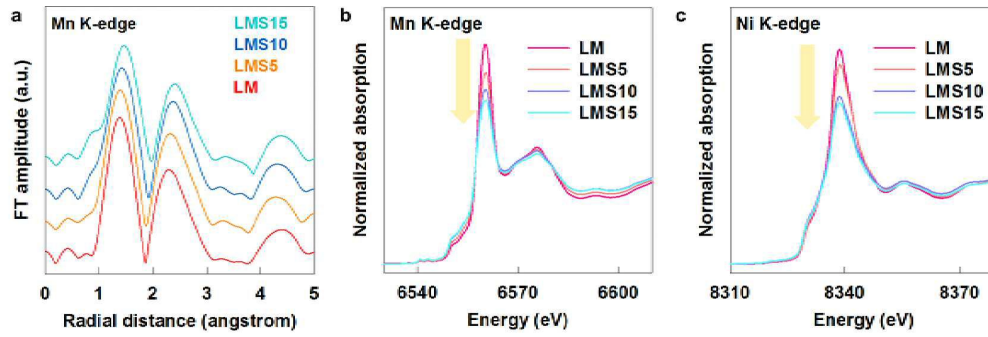
다음 도 4를 참조하면, Mn 2p_{3/2}, Ni 2p_{3/2} XPS 분석을 통해 황산염 표면개질로 인해 Mn과 Ni이 환원된 것을 알 수 있고, 각각 Mn³⁺/Mn⁴⁺와 Ni²⁺/Ni³⁺의 비율이 증가한 것을 알 수 있는데, 이를 통해 상술한 구조적 고안정성을 나타내는 것에 그치지 않고 전이금속의 환원을 통해 전이금속-산소의 결합을 약화시켜 상술한 산소의 비가역적 문제를 해결함을 알 수 있다.

다음 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예들은 4.8 V 전압 및 20 mAhg⁻¹ 전류밀도에서 220 mAhg⁻¹ 이상의 충방전 용량을 나타내는 것을 알 수 있으나, 비교예 1의 경우 220 mAhg⁻¹ 이하의 충방전 용량을 나타내고 있음을 알 수 있다. 한편 가장 우수한 실시예 1의 경우 같은 전압 및 전류밀도에서 280 mAhg⁻¹ 이상의 충방전 용량을 나타낼 수 있다.

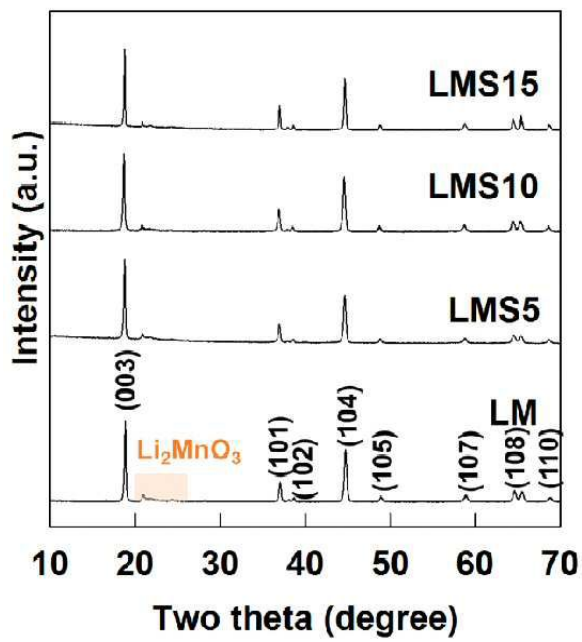
이와 같이 본 발명은 산소의 비가역적인 반응을 억제하고 산소의 가역적인 반응을 유도함에 따라, 전이금속의 산화환원 반응과 더불어 산화물을 구성하고 있는 산소의 산화환원을 이용하여 높은 가용용량을 나타내는 리튬-과잉 이차전지의 내재적인 특성을 온전히 활용하여 고용량을 가지는 이차전지를 구현함과 아울러 전기/화학적/구조적 안정성을 크게 제고시킬 수 있다.

도면

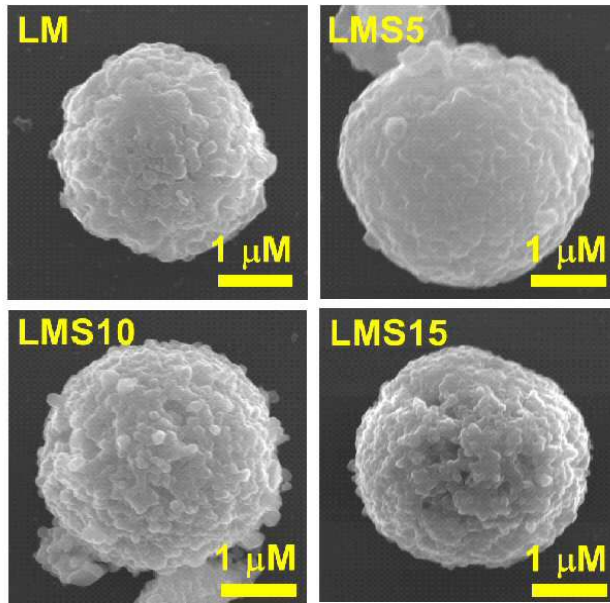
도면1



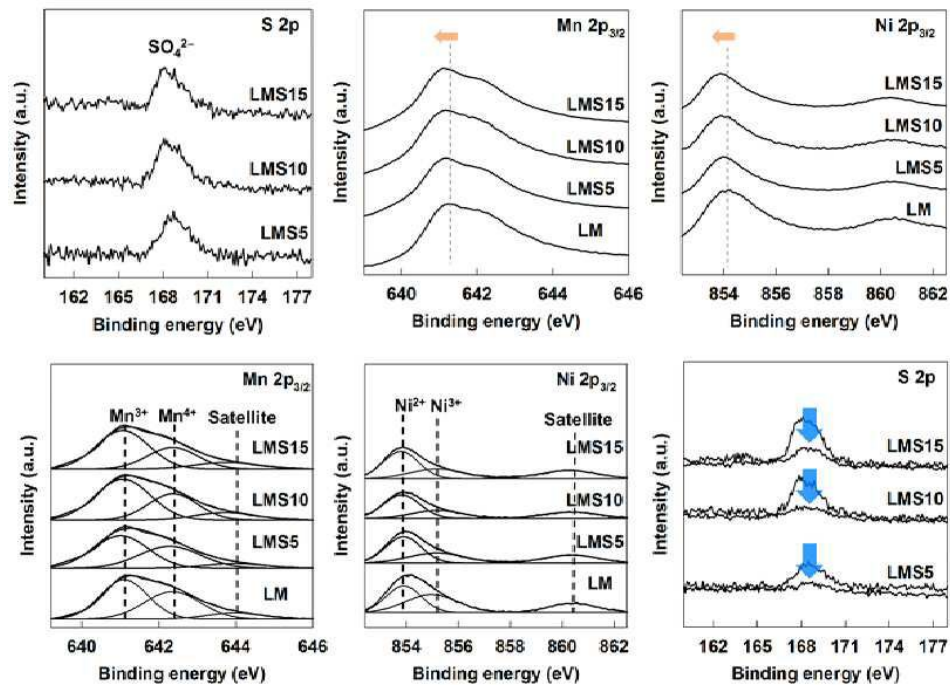
도면2



도면3



도면4



도면5

